

⑫ 公開特許公報(A)

平4-119941

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)4月21日

C 03 C 10/02

6971-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 結晶化ガラスの製造方法

⑮ 特 願 平2-234397

⑯ 出 願 平2(1990)9月6日

⑰ 発 明 者 村 上 勇 一 郎 神奈川県横浜市金沢区幸浦1丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

⑱ 発 明 者 山 本 博 一 神奈川県横浜市金沢区幸浦1丁目8番地1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

⑲ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

結晶化ガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で、 SiO_2 : 5~50%、 Al_2O_3 : 5~70%、 Y_2O_3 : 10~70%を主成分として含有し、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 等の添加剤のうち1種以上を0.1~30%核形成剤として含有する結晶化ガラス成分を熔融して、徐冷するか、または熔融した溶液を急冷して得られたガラスを900~1250℃の温度で100時間以内の熱処理により微結晶を析出させることを特徴とする結晶化ガラスの製造方法。

(2) 請求項(1)の組成の粉末を均一に前もって混合するため、平均粒径0.1~300 μm の原料成分微粉末100重量部に、溶媒として水または有機溶媒を20~150重量部、粉末を均一分散させるため水溶性アクリル樹脂、ポリエチレングリコール、ポリエチレンアミ

ン、アニオン系高分子等の有機質成分を0.1~10重量部加え、混合してセラミックス粉末を均一に混合して分散させた後、溶媒を蒸発させた均質に混合された粉末を得、これを300~700℃の温度に加熱して脱脂した後、高温で熔融して徐冷するか、または熔融した溶液を急冷して得られたガラスを900~1250℃の温度で100時間以内の熱処理により微結晶を析出させることを特徴とする結晶化ガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高硬度で耐熱性、耐食性に優れた結晶化ガラスの製造方法に関し、特に耐熱性で耐摩耗性のセラミックスタイルやセラミックス基板、容器等の製造に有利に適用が可能である同ガラスの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来ガラスは製造法が簡単であるが、数百℃以上の高温では軟化する等の欠点があった。そ

の中で SiO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 を主成分とするガラスは融点も約1350℃以上でガラスとしては比較的高温まで使用できるが、それでも900℃以上では軟化する欠点があった。一方、アルミナ等の焼結体はさらに高温まで使用できるが、1700℃程度の高温で焼結しなければならず、価格が高くなるという欠点があった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記技術水準に鑑み、高温でのガラスの軟化の影響を少なくするため、アルミナ、ガーネット等の微結晶を大量に析出させることにより、耐熱性を高め数百℃の比較的高温でも使用できるようにすること、また原料粉末を微粉末にしこれを均一に前もって混合しておくことにより、高温の融液での均一化熱処理時間を短くして従来のガラス製造法よりも高温での工程を短縮しながら、均質で微細な結晶を分散させた結晶化セラミックスを得る方法を提供しようとするものである。また、微細な結晶を多く析出させるためには一般的には結晶核を数多く

発生させる必要があり、このため結晶成長の結晶核となりやすい物質を添加剤として加えることにより、ガラスの結晶化を促進しうる方法を提供しようとするものである。

このため、本発明は種々の組成のセラミックスを作製し、結晶化ガラスを生成させるために必要な今まで未知であった高温での固相と液相との共存領域の組成幅をまず実験的に究明し、つづいてガラス相を結晶化させる条件を明らかにしたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は重量％で SiO_2 ：5～50％、 Al_2O_3 ：5～70％、 Y_2O_3 ：10～70％を主成分として含有し、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の添加剤のうち1種以上を0.1～30％核形成剤として含有する結晶化ガラス成分を熔融して、徐冷するか、または熔融した溶液を急冷して得られたガラスを900～1250℃の温度で100時間以内の熱処理により微結晶を析出させ結晶化ガラスを作製する方法である。また、本発明は上

記組成の粉末を均一に前もって混合するため、平均粒径0.1～300 μm の原料成分微粉末100重量部に、溶媒として水またはアルコール、ベンゼン、キシレン等の有機溶媒を20～150重量部、粉末を均一分散させるため水溶性アクリル樹脂、ポリエチレングリコール、ポリエチレンアミン、アニオン系高分子等の有機質成分を0.1～10重量部加え、混合してセラミックス粉末を均一に混合して分散させた後、溶媒を蒸発させた均質に混合された粉末を得、これを300～700℃の温度に加熱して脱脂した後、高温で熔融して徐冷するか、または熔融して溶液を急冷して得られたガラスを900～1250℃の温度で100時間以内の熱処理により微結晶を析出する結晶化ガラスの製造方法である。

〔作用〕

Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiO_2 を主成分とするガラスでNa、K等のアルカリ金属を含有しないガラスは、通常のアルカリガラスと比較し、軟化温度や融

点も高いという特徴をもつが、耐熱性や硬度等の特性を改善するためには、硬度の高いアルミナ Al_2O_3 やガーネット $\text{Al}_3\text{Y}_2\text{O}_{12}$ 等の結晶を多量に析出させる必要がある。このため主成分の組成範囲、核形成剤の添加量、原料微粉末の混合方法を最適化させることにより所期の目的を達成できた。以下にその作用について説明する。

(1) 主成分として重量％で SiO_2 ：5～50％、 Al_2O_3 ：5～70％、 Y_2O_3 ：10～70％を含有する。これ以外の組成ではガラスが生成しないか、又は高温の固液共存状態で液相の生成量が非常に少なく焼結体しか生成しないため、1700℃前後の高温にまで加熱しなければ試料が得られない欠点を有する。なおこの組成範囲の中でも、アルミナやガーネット等の結晶を多く析出させるためには、特に SiO_2 濃度は5～30％に選ぶことが必要である。

(2) 核形成剤として MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 等の酸化物を1種以上0.1～30％添加する。

添加量として0.1%以下では結晶化促進効果がありなく、また30%以上多量に加えた場合は、結晶促進効果よりも融点が低くなる方が問題となるので好ましくない。また添加剤の種類を多く加えるとそれだけガラスの融点が高くなるので、核形成剤の種類はできれば1種が好ましい。なお核形成剤の効果としては、添加剤がガラス中に溶けて多元系の固溶体を生成し、結晶化熱処理によりガラスが微視的に分相をおこす傾向を強めることにより、 Al_2O_3 や $Al_3Y_2O_{12}$ 等の結晶の析出を促進させるという作用として働くことが後述の実施例にて確認された。

- (3) 結晶化熱処理は900～1250℃に加熱し、100時間以内保持する。核形成剤を添加しない場合、結晶化は1000～1270℃くらいの温度で起こるが、核形成剤を添加すればさらに低温側で結晶化が可能である。また熱処理時間は100時間以内でよい。これはその温度に加熱するだけでも結晶化は部

溶媒をさらに追加する必要はない。有機質は粉体を主として分散させる効果をもてばよいので、添加量としては0.1以下では効果が少なく、また10以上では脱脂時間が長くなり、必要量以上に加えているという問題点がある。原料粉体の混合工程は以上のようにするのが好ましい。

- (5) 得られた有機質成分を含む粉末混合物を大気中又は減圧下で300～700℃に加熱すれば、有機質成分は分解し気化するので脱脂されるが、この工程は粉末を電気炉で加熱し、溶融する工程の一部としてもよく、特に脱脂工程を設定する必要はない。また粉末を加熱し、溶融する条件は例えば1300～1500℃の温度に0.1～5時間アルミナるつぼ中で加熱すればよい。ガラスを生成させるためには高温で液相が現われることが必要であり、このため加熱温度としては融液が現われる温度ということで特に限定する必要はない。なお用いた溶媒が水の場合、有機質成分としては水溶

分的に進み、また100時間以内の熱処理時間で結晶化は完了するので、これ以上熱処理しても結晶化度は増えない。なお結晶化を進めるためには、ガラスを再び高温へ加熱する方法以外に、高温に加熱溶融した融液を電気炉中で冷却速度20℃/min以下のゆっくりした速度で徐冷しても同様の効果が得られる。

- (4) 原料微粉末を均一に混合するための工程は以下のような効果を有している。原料粉末の粒径は0.1～300μmとする。これより微細な超微粒子はコスト高であり、またこれより大きい粗粒はガラス溶融時に均質にするため長時間の溶融を要するので不適当である。好ましくは粒径サブミクロン程度の粉末を用いることにより、製造上の溶融時間を短縮することができる。原料粉末100重量部に溶媒20～150重量部、有機質0.1～10重量部を加える。溶媒量が20以下では混合物の流動性がよくなく、また150以上加えても混合物はけん濁液のままであり、それ以上

性アクリル樹脂、アニオン系高分子等がよく、溶媒が有機溶媒であれば溶媒にとけるポリエチレンイミン等の高分子や界面活性剤が使用できる。なおコスト的には水に分散させる方がより安価である。

[実施例]

本発明の一実施例として作製した結晶化ガラスの例を以下に説明する。

表1に示したように所定の組成の粒径サブミクロンの原料粉末100重量部に、水50重量部、アニオン系高分子2重量部を加え、容器中で20時間混合した粉末と、溶媒としてエタノール100重量部、ポリエチレンアミン2重量部を加え、20時間混合した粉末を作製した。

これら粉末は0.1 Torrの真空度で500℃で1時間加熱保持したのち、X線回折により粉末の回折強度のばらつきを調べた結果、粉末はいずれも均一に混合されているのが確認された。この混合粉末をアルミナるつぼに入れ、1500℃で1時間加熱保持した後急冷し、得られたガラ

スを、1100℃で2時間熱処理して表2に示すような結晶化ガラスを得た。

なお、別の実施例として試料4を1500℃で1時間加熱溶融した後、10℃/minの速度で徐冷することにより白色の結晶化ガラスを同様に得ることができた。

表2に示すように、核形成剤を添加した場合、固液共存状態が急冷されて得られたガラス相の結晶化開始温度(試料4, 5, 6)は無添加の試料(8)と比較して、低くなっているのが見られたので、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の酸化物は結晶化促進に有効であることがわかった。なお従来法により粒径100 μm 程度の粉末からガラスを合成する場合、均一なガラスを作成するためには溶融状態で長時間保持する必要があったが、サブミクロン程度の微粉末を均一に前もって分散させておけば、1500℃で0.1時間程度加熱するだけでも十分に均質なガラスが得られ、原料微粉末を使用した本発明の効果が大きいことがわかった。得られたガラスのガラス

転移温度は約900℃であるが、結晶を多量に析出させることにより結晶化温度は約1000℃にまで高くすることができ、耐熱性で硬度の高いセラミックスを電気炉で単に加熱するだけの簡単な手法で得られることがわかった。なおガラス中の SiO_2 量であるが、 SiO_2 量が30～50%ではガラス中に結晶質 SiO_2 が析出し、それ以上ではガラス化領域からずれてくることがわかった。また種々の組成のガラスを、結晶化させた場合、硬度の高い Al_2O_3 や $Al_2Y_2O_7$ の微結晶を析出させるためには、 SiO_2 濃度は30%以下にする必要があることが判明した。

表 1
原料粉末の組成と粉末調整条件

(濃度は重量%、配合量はセラミックス粉末100重量部に対する値を示す。)

試料番号	SiO_2 濃度	Al_2O_3 濃度	Y_2O_3 濃度	核形成剤濃度	熔練配合量	有機質配合量
1	24	42	29	ZrO_2 : 5	水: 50	7-ワキ系高分子: 2
2	19	47	29	"	"	"
3	"	"	"	"	水: 100	ポリエチレン: 2
4	19	29	47	ZrO_2 : 5	水: 50	7-ワキ系高分子: 2
5	"	"	"	MgO : 5	"	"
6	"	"	"	TiO_2 : 5	"	"
7	19	24	53	ZrO_2 : 4	"	"
8	20	30	50	無添加	"	"

表 2

結晶化ガラスの作製条件と特性 (熔練条件は1500℃1hr)
(結晶名: A (Al_2O_3), G (Garnet), YS ($Y_2Si_2O_7$), M (Mullite))

試料番号	結晶化熱処理	析出した主な結晶	結晶化開始温度 (℃)	グイックカーズ硬度 (GPa)
1	1100℃、2hr	A, M	950	8.3
3	"	A, G	1000	8.5
4	"	G, YS	960	8.5
5	"	"	940	8
6	"	"	950	8.3
7	"	YS, G	950	10
8	"	G, YS	1010	7.5

〔発明の効果〕

原料として微粉末を用い核形成剤を添加することにより、耐熱性で高硬度の結晶化ガラスを製造することができ、高温で使用可能な耐摩耗部材等産業上の利用価値が高い。本発明の中で特に微粉末を前もって均一に分散させておくことにより結晶化ガラスを製造するための、ガラス溶融工程が簡単になるなど製造コスト低減への効果もあり、さらに本結晶化ガラスは無アルカリであり、通常のアルカリガラスと比較すると化学的に安定であり、腐食性雰囲気に対しても耐久性が改善されるので有用である。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮 一
代理人	安	西	篤 夫

THIS PAGE BLANK (USPTO)